

[様式一学 5]

博士論文要旨

論文題名：金属触媒中の微小な粒子に特徴的な
X 線吸収端近傍構造立命館大学大学院生命科学研究科
生命科学専攻博士課程後期課程ニック アフィザ ビンティ ムハマド ムラン
NIK AFIZA Binti Mohamad Mran

シリカに担持した Ni 触媒と α -アルミナに担持した PdCu 合金触媒について、微小な金属粒子が一般的なバルク金属状態とは異なる特徴的な X 線吸収端近傍構造 (XANES) スペクトルを示すことを実験的に明らかにした。さらに、XANES スペクトルの理論計算を行い、微小な粒子の特徴を再現するとともに、その要因を理論的に明らかにした。これらの知見をもとに、PdCu 合金触媒の調製過程における化学状態変化を解明した。

ゾル-ゲル法を用いて調製した還元処理後のシリカ担持 Ni 触媒についての粉末 X 線回折 (XRD) と透過型電子顕微鏡観察から、平均粒子径 4 nm の金属 Ni 化学種の生成を確認した。その状態をその場で X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定した結果、吸収端の立ち上がりは滑らかになり、吸収端直後のダブルピークが融合した XANES スペクトルを示し、バルクの金属 Ni とは異なることを示した。種々の大きさの Ni クラスターについて XANES スペクトルの理論計算を行い、クラスターサイズの低下による XANES 変化が、シリカ上の金属 Ni ナノ粒子の XANES スペクトルに見られたバルク Ni 金属からの変化に一致することを明らかにした。その違いは、表面に位置する Ni 原子の特徴によることを明らかにした。

Cu 化学種と Pd 化学種の前駆体を同時に用いた含浸法により α -アルミナに担持した PdCu 合金触媒を調製する過程について、*in situ* XAFS 法を用いて化学状態変化を解析した。Pd₁Cu₁ 相の合金が生成されることを XRD 測定で確認した上で、還元並びにアニール処理の過程において、酸化還元電位がより正の Pd 化学種が先に Pd(0) 粒子に還元された後、その表面に存在する解離吸着した水素原子によって Cu 化学種が還元され、微小な Cu(0) 状態を Pd(0) 粒子表面に持つ中間状態が生成することを示した。また、引き続きアニール過程において、Pd(0) 粒子内への Cu(0) 原子の取り込みによる原子混合が進行し、最終的に Pd₁Cu₁ 合金相に至ることを明らかにした。中間状態から Pd₁Cu₁ 合金相へ至る過程で XANES スペクトルに変化が見られ、粒子サイズを変えた Cu クラスターや PdCu クラスターに関する XANES スペクトルの理論計算を行い、中間状態に存在する Cu クラスターが 1 nm 程度の微小クラスターであることを明らかにし、PdCu 合金触媒の生成メカニズムを解明した。

金属触媒中に存在する微小な活性種粒子はバルクの状態とは異なる XANES スペクトルを示し、その特徴と発現要因について実験と理論の両面から明らかにした。

Abstract of Doctoral Dissertation

Title : Characteristic X-Ray Absorption Near Edge Structure of Small Particle in Metal Catalyst

Doctoral Program in Advanced Life Sciences

Graduate School of Life Sciences

Ritsumeikan University

ニック アフィザ ビンティ ムハマド ムラン

NIK AFIZA Binti Mohamad Mran

Characteristic X-ray absorption near edge structure (XANES) of small metal particle was observed experimentally for Ni catalyst supported on SiO_2 and PdCu alloy catalyst supported on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. The theoretical calculation of the XANES spectrum reproduced the spectral characteristics and revealed the origin of spectral difference between nanoparticle and bulk crystal. The preparation mechanism of the PdCu alloy catalyst was clarified on the basis of the characteristic XANES spectrum of the small metal particle.

The Ni/ SiO_2 catalyst was prepared by the sol-gel method, and formation of Ni particle with the average diameter of 4 nm was confirmed using the powder X-ray diffraction (XRD) and the transmitted electron microscopy. The *in situ* X-ray absorption fine structure (XAFS) measurement revealed that the threshold structure at the absorption edge became smooth and the double peak structure just after the absorption edge was merged. The theoretical calculation for Ni clusters with the different size revealed that the observed XANES spectrum was reproduced by the calculated spectrum for small Ni cluster. The variation of the XANES spectrum was ascribed to the influence of the Ni atoms located at the particle surface with the reduced coordination number.

The preparation process of PdCu alloy catalyst supported on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ by the simultaneous impregnation method was analyzed using the *in situ* XAFS technique at both the Pd and Cu K edges. The formation of Pd_1Cu_1 phase was confirmed by the XRD measurement. During the reduction and annealing processes, the Pd species was first reduced to the metallic species due to its more positive redox potential, and the Cu species was reduced by the adsorbed hydrogen on the Pd(0) particle to form “intermediate state”, in which the small Cu(0) species formed on the Pd(0) particle surface. The Cu(0) species was then incorporated into the Pd(0) particle at the annealing process, and the Pd_1Cu_1 phase was finally produced by the atom mixing. The XANES spectrum of the “intermediate state” at the Cu K edge showed the characteristic features of the small Cu particle, and the theoretical calculation of the XANES spectrum for the Cu clusters with the different size verified the existence of the small Cu cluster with the size of *ca.* 1 nm in the “intermediate state”.